

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-82067
(P2003-82067A)

(43)公開日 平成15年3月19日(2003.3.19)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト*(参考)
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	4 J 0 3 6
59/24		59/24	5 E 3 1 4
H 0 5 K 3/28		H 0 5 K 3/28	C

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願2001-277588(P2001-277588)	(71)出願人	000004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22)出願日	平成13年9月13日(2001.9.13)	(72)発明者	小柳 敬夫 東京都板橋区赤塚3-31-9
		(72)発明者	横島 実 茨城県取手市井野台4-6-32
		Fターム(参考)	4J036 AD08 FB03 FB06 HA02 JA09 5E314 AA24 AA25 AA31 AA32 BB05 FF01 GG04 GG10 GG14 GG24

(54)【発明の名称】 樹脂組成物、ソルダーレジスト樹脂組成物及びこれらの硬化物

(57)【要約】

【課題】現像性に優れ、硬化物は可撓性、半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に特に適する樹脂を提供する。

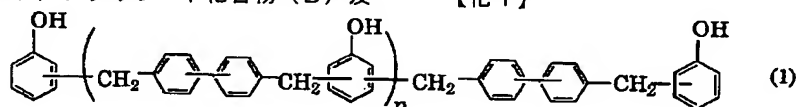
【解決手段】ビフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物(a)と分子中に1個のエポキシ基と1個の(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)の反応物であるオリゴマー(A)と

(A)成分以外の(メタ)アクリレート化合物(B)及び任意成分としてエポキシ樹脂(C)を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

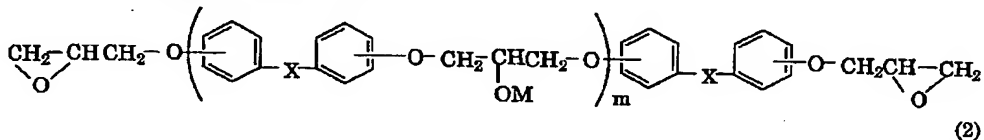
【請求項1】 ビフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物（a）と分子中に1個のエポキシ基と1個の（メタ）アクリレート基を含有する化合物（b）の反応物であるオリゴマー（A）と

（A）成分以外の（メタ）アクリレート化合物（B）及



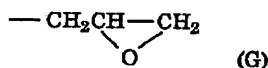
（式（1）中、nは1以上の数である。）表される化合物である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 （メタ）アクリレート化合物（B）がエポキシ（メタ）アクリレート、カルボン酸変性エポキシ（メタ）アクリレート、多官能性（メタ）アクリレート



（式（2）中、Xは $-\text{CH}_2-$ 又は $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ であり、mは1以上の整数であり、Mは水素原子又は下記式（G）を示す。

【化3】



但し、mが1の場合Mは式（G）を示し、mが1より大きい場合、Mの少なくとも1個は式（G）を示し残りは水素原子を示す。）で表されるエポキシ樹脂（C）である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項5】 光重合開始剤（D）を含有する請求項1ないし4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項6】 プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である請求項1ないし5のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物。

【請求項8】 請求項7に記載の硬化物の層を有する物品。

【請求項9】 プリント配線板である請求項8に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種コーティング剤、表面処理材、光導波路用材料、積層板、シール剤、接着剤、粘着材、柱状スペーサー印刷インキ、シール剤、カラーレジスト（LCD、CCD用）、液状レジストインキ等に使用が可能で、特にプリント配線板用樹脂組成物として有用な樹脂組成物及びその硬化物に関する。更に詳細には、フレキシブルプリント配線板用ソル

び任意成分としてエポキシ樹脂（C）を含有することを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 ビフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物（a）が一般式（1）で

【化1】

モノマーから選択される1種以上である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 エポキシ樹脂（C）が式（2）

【化2】

ダーレジスト、メッキレジスト、多層プリント配線板用層間電気絶縁材料として有用な、現像性に優れ、その硬化皮膜が密着性、可撓性（屈曲性）、半田耐熱性、耐薬品性、耐金メッキ性等に優れた硬化物を与える樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

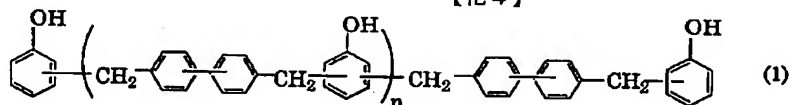
【従来の技術】 基板上にスクリーン印刷などの方法によって形成した配線（回路）パターンを外部環境から保護したり、電子部品をプリント配線板に表面実装する際に行われるはんだ付け工程において、不必要な部分にはんだが付着しないように保護するために、カバーコートもしくはソルダーマスクと呼ばれる保護層をプリント配線板上に被覆することが行われている。従来、かかる用途に使用されるソルダーレジストインキとしては、主として多官能エポキシ樹脂系のものが使用されてきたが、得られる硬化膜は耐熱性は良好であるが可撓性が低いという問題があった。従って、このようなソルダーレジストインキは、硬化膜の可撓性（屈曲性）が要求されないリジット板のその用途が限定され、近年使用されることが多くなってきたフレキシブルプリント配線板（FPC）への使用は困難である。

【0003】 前記のような事情から、近時、可撓性を有するレジストインキとして数多くの提案がなされている。例えば、特開平2-269166号にはポリパラバン酸、エポキシ樹脂及び極性溶媒からなる熱硬化型のソルダーレジストインキが、また特開平6-41485号にはポリパラバン酸とフェノキシ樹脂を必須成分とする熱乾燥型のソルダーレジストインキが提案されている。しかしながら、これらのソルダーレジストは、スクリーン印刷によってレジストパターンを形成するものである

ため、スクリーン印刷によってレジストパターンを形成するものであるためスクリーンの線幅等が制限されるなど、今日の高密度化に伴う微細な画像形成への対応は困難である。このため近年においては、特開平2-173749号、特開平2-173750号、特開平2-173751号等に見られるような写真現像型のものの提案もみられるが未だ充分な可撓性を付与するまでには至っていない。

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、ビフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物(a)と分子中に1個のエポキシ基と1個の(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)の反応物であるオリゴマー(A)と(A)成分以外の(メタ)アクリレート化合物(B)及び任意成分としてエポキシ樹脂(C)を組み合わせることにより現像性に優れ、硬化膜が可撓性に富み、半田耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性、耐酸性及び耐水性等に優れた皮膜を形成するような有機溶剤又はアルカリ水溶液現像型の特にフレキシブルプリント配線板用レジストインキに適する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

【0004】



【0007】(式(1)中、nは1以上の数である。)表される化合物である(1)記載の樹脂組成物、(3)(メタ)アクリレート化合物(B)がエポキシ(メタ)アクリレート、カルボン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート、多官能性(メタ)アクリレートモノマーから選

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記のような課題を解決するために、ビフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物(a)と分子中に1個のエポキシ基と1個の(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)の反応物であるオリゴマー(A)と(A)成分以外の(メタ)アクリレート化合物(B)及び任意成分としてエポキシ樹脂(C)を含有した樹脂組成物を使用することにより前記課題を達成出来ることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。即ち、本発明によれば、

【0005】(1)ビフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物(a)と分子中に1個のエポキシ基と1個の(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)の反応物であるオリゴマー(A)と(A)成分以外の(メタ)アクリレート化合物(B)及び任意成分としてエポキシ樹脂(C)を含有する樹脂組成物、(2)ビフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物(a)が一般式

(1)で

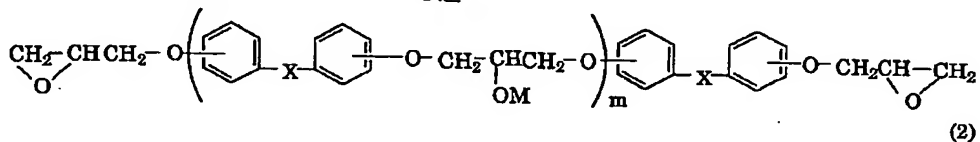
【0006】

【化4】

択される1種以上である(1)記載の樹脂組成物、(4)エポキシ樹脂(C)が式(2)

【0008】

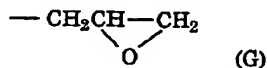
【化5】



【0009】(式(2)中、Xは-CH2-又は-C(CH3)2-であり、mは1以上の整数であり、Mは水素原子又は下記式(G)を示す。

【0010】

【化6】



【0011】但し、mが1の場合、Mは式(G)を示し、mが1より大きい場合、Mの少なくとも1個は式(G)を示し、残りは水素原子を示す。)で表されるエポキシ樹脂(C)である(1)記載の樹脂組成物、(5)光重合開始剤(D)を含有する(1)ないし(4)のいずれか1項に記載の樹脂組成物、(6)プリント配線板のソルダーレジスト用または層間絶縁層用である(1)ないし(5)のいずれか1項に記載の樹脂組

成物、(7)(1)ないし(6)のいずれか1項に記載の樹脂組成物の硬化物、(8)(7)に記載の硬化物の層を有する物品、(9)プリント配線板である(8)に記載の物品、に関する。

【0012】

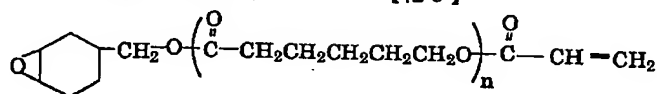
【発明の実施の形態】本発明の樹脂組成物は、ビフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物(a)と分子中に1個のエポキシ基と1個の(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)の反応物であるオリゴマー(A)と(A)成分以外の(メタ)アクリレート化合物(B)及び任意成分としてエポキシ樹脂(C)の混合物である。

【0013】本発明で用いるオリゴマー(A)は、ビフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物(a)と分子中に1個のエポキシ基と1

個の(メタ)アクリレート基を含有する化合物(b)を反応させることにより得ることができる。

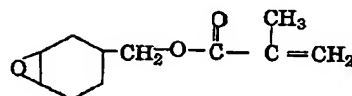
【0014】ビフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物(a)成分の具体例としては、特許公開平10-310634号公報、特許公開平11-71451号公報、特許公開平11-116647号公報、特許公開平11-140148号公報等に記載されているビフェニルノボラック縮合体等を挙げることができる。特に好ましい化合物(a)としては、前記、一般式(1)で表される化合物を挙げることができる。又、これら化合物(a)は市場より容易に入手できる。例えば、日本化薬(株)製、品名カヤハードHBP N(数平均分子量約3000、軟化点132℃、nの平均値は、約9.68水酸基価(mg KOH/g)2.18)等を挙げることができる。

【0015】分子中に1個のエポキシ基と1個の(メ



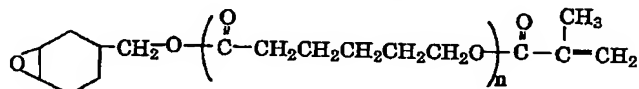
【0017】

【化8】



【0018】

【化9】



n ≒ 1 ~ 5

【0019】

【化10】

【0020】等を挙げることができる。

【0021】前記、(a)成分と(b)成分の反応割合は、(a)成分中の水酸基1当量に対して、(b)成分中のエポキシ基0.1~1.0当量を反応するのが好ましく、0.3~0.6当量が特に好ましい。反応時に、反応触媒としてトリフェニルホスフィン、トリフェニルスチピン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、トリエチルベンジルアンモニウムクロライド、テトラエチルアンモニウムクロライド、N,N-ジメチルアミノフェノール等の塩基性化合物を好ましく用いることができる。また、オリゴマー化反応の反応温度は、70~120℃が好ましく、反応時間は5~40時間が好ましい。

【0022】反応時に、重合を防止する目的で、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、メチルハイドロキノン、フェノチアジン等の重合防止剤を好ましく用いることができる。

【0023】反応時に、反応希釈剤として各種の有機溶剤類を好ましく用いることができる。有機溶剤類の具体例としては、アセトン、エチルメチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；トルエン、キシレン、ベンゼン、テトラメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコー

ルジエチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコール類；酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルアセテート、グルタル酸ジアルキル、コハク酸ジアルキル、アジピン酸ジアルキルなどのエステル類；γ-ブチロラクトンなどの環状エステル類；石油エーテル、石油ナフサ、ソルベントナフサなどの石油系溶剤等を挙げることができる。

【0024】本発明で用いる(A)成分以外の(メタ)アクリレート化合物(B)の具体例としては、1~6官能性のモノマー類、エポキシ(メタ)アクリレート、カルボン酸変性エポキシ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート、ポリエステル(メタ)アクリレート等のオリゴマー類等を挙げることができる。

【0025】1~6官能性モノマー類の具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-メトキシエチル(メタ)アクリレ-

ト、3-メトキシブチル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アクリロイルモルホリン、イソデシル(メタ)アクリレート、メトキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、P-クミルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、3-フェニルオキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の1官能性モノマー類；1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリエトキシジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAポリプロポキシジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールポリプロポキシジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、5-エチル-2-(2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチル)-5-(ヒドロキシメチル)-1,3-ジオキサジ(メタ)アクリレート、グリセリンポリプロポキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ε-カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレート等の多官能性モノマー類；エポキシ(メタ)アクリレートの具体例としては、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸の反応物等である。前記のエポキシ樹脂の具体例は、ノボラック型エポキシ樹脂(例えば、フェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノールおよびアルキルフェノールなどのフェノール類とエピクロルヒドリンおよび/またはメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等。市販品としては、日本化薬(株)製、EOCN-103、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1027、EPPN-201、BREN-S；ダウ・ケミカル社製、DEN-431、DEN-439；大日本インキ化学工業(株)製、N-730、N-770、N-865、N-665、N-673、VH-4150等)、ビスフェノール型エポキシ樹脂(例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールSおよびテトラブROMビスフェノールAなどのビスフェノール類とエピクロルヒドリンおよび/またはメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるものや、前記、一般式(2)で表されるエポキシ樹脂で、ビスフェノールAやビスフェノールFのジグリシジルエーテルと前記ビスフェノール類の縮合物とエピクロルヒドリンおよび/またはメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等。市販品としては、油化シェルエポキシ(株)製、エピコート1004、エピコート1002；ダウ・ケミカル社製、DER-330、DER-337等。)、トリスフェノールメタン型エポキシ樹脂(例えば、トリスフェノールメタン、トリスクレゾールメタン等とエピクロルヒドリンおよび/またはメチルエピクロルヒドリンとを反応させて得られるもの等。市販品としては、EPPN-501、EPPN-502等。)、トリス(2,3-エポキシプロピル)イソシアヌレート、ビスフェニルジグリシジルエーテル、テトラメチルビスフェニルジグリシジルエーテル、その他、ダイセル化学工業(株)製、セロキサイド2021；三井化学工業(株)製、エポミックVG-3101；共重合型エポキシ樹脂(例えば、グリシジルメタクリレートとスチレンの共重合体、グリシジルメタクリレートとスチレンとメチルメタクリレートの共重合体等である日本油脂(株)製、CP-50M、CP-50Sあるいはグリシジルメタクリレートとシクロヘキシルマレイミドなどの共重合体等)あるいはその他、特殊な構造を有するエポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0026】ウレタン(メタ)アクリレートの具体例としては、ポリオール化合物と有機ポリイソシアネートと水酸基含有(メタ)アクリレートの反応物等である。ポリオール化合物の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリカーボネートジオール、ポリエステルジオール、ポリカプロラクトンジオール、ビスフェノールAポリエトキシジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等を挙げることができる。

【0027】有機ポリイソシアネートの具体例としては、2,4-トリレンジイソシアネート、ビス(4-イソシアネートフェニル)メタン、ビス(4-イソシアネートシクロヘキシル)メタン、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等を挙げることができる。

【0028】水酸基含有(メタ)アクリレートの具体例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、シクロヘキ

サン-1、4-ジメタノールモノ（メタ）アクリレート、 ϵ -カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-フェニルオキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

【0029】ポリエステル（メタ）アクリレートの具体例としては、前記ポリオール化合物と二塩基酸化合物又はその無水物の反応物であるポリエステルポリオールと（メタ）アクリル酸の反応物等である。二塩基酸化合物又はその無水物の具体例は、無水コハク酸、アジピン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、アゼライン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

【0030】カルボン酸変性エポキシ（メタ）アクリレートの具体例としては、前記、エポキシ（メタ）アクリレート中の水酸基と二塩基酸無水物（例えば、無水コハク酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等）の反応物等であり、好ましい酸価（mg KOH/g）としては、20～100である。

【0031】本発明では任意成分としてエポキシ樹脂（C）を使用する。エポキシ樹脂（C）の具体例としては、前記のエポキシ樹脂等を挙げることができる。好ましいエポキシ樹脂としては、前記一般式（2）で表されるエポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0032】本発明の樹脂組成物に含まれる（A）、（B）及び（C）成分の量は（A）+（B）+（C）合計で組成物中10～90重量%が好ましく、特に20～80重量%が好ましく、又、（A）～（C）成分の使用割合は、（A）+（B）+（C）合計中（A）が10～70重量%、（B）が10～90重量%、（C）が0～50重量%が好ましい。

【0033】本発明では光重合開始剤（D）を使用することができる。光重合開始剤（D）の具体例としては、2、2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2、2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1、1-ジクロロアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン類；2、4-ジエトキシチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、などのチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタールなどのケタール類；ベンゾフェノン、4、4-ビスメチルアミノベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；2，4，6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド等のホスフィンオキシド類等が挙げられる。

【0034】これらは、単独または2種以上の混合物として使用でき、更にはトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミンなどの第3級アミン、N、N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N、N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル等の安息香酸誘導体等の促進剤などと組み合わせて使用することができる。

【0035】本発明の樹脂組成物中、光重合開始剤（D）の使用割合は、0.5～20重量%が好ましく、特に好ましくは1～10重量%である。

【0036】本発明では、（A）～（D）成分以外に、エポキシ樹脂（C）の硬化促進剤や各種の添加剤等を組成物の諸性能を高める目的で添加することができる。

【0037】硬化促進剤の具体例としては、2-メチルイミダゾール、2-エチル-3-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール等のイミダゾール化合物；メラミン、グアナミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、エチルジアミノトリアジン、2，4-ジアミノ-6-キシルトリアジン等のトリアジン誘導体；トリメチルアミン、トリエタノールアミン、N、N-ジメチルオクチルアミン、ピリジン、m-アミノフェノール等の三級アミン類；ジシアンジアミドなどが挙げられる。これらの硬化促進剤は単独または併用して使用する事が出来る。

【0038】各種添加剤の具体例としては、タルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤；フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタン、カーボンブラックなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤；ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテルなどの重合禁止剤などを組成物の諸性能を高める目的で添加することができる。

【0039】本発明の樹脂組成物は、支持体として例えば重合体フィルム（例えば、ポリエステルテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン等からなるフィルム）上に希釈剤として使用している有機溶剤類を蒸発させ積層して感光性フィルムとして用いることもできる。

【0040】本発明の樹脂組成物（液状又はフィルム状）は、電子部品の層間の絶縁状として、またプリント基板用のソルダーレジスト等のレジストインキとして有用である他、印刷インキ、シール剤、光導波路用、塗料、封止剤、コーティング剤、接着剤、等としても使用できる。

【0041】本発明の硬化物は、紫外線等のエネルギー線照射により上記の本発明の樹脂組成物を硬化させたものである。必要に応じては、エネルギー線照射後、加熱（80～150℃）することにより硬化させる。紫外線

を照射する場合、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノン灯、紫外線発光レーザー（エキシマレーザー等）等の紫外線発生装置を用いればよい。本発明の樹脂組成物の硬化物は、例えば永久レジストやビルドアップ工法用の層間絶縁材としてプリント基板のような電気・電子部品に利用される。この硬化物層の膜厚は0.5～160 μ m程度で、1～60 μ m程度が好ましい。

【0042】本発明のプリント配線板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、プリント配線用基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により5～160 μ mの膜厚で本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常60～110℃、好ましくは60～100℃の温度で乾燥させることにより、タックフリーの塗膜が形成できる。その後、ネガフィルム等の露光パターンを形成したフォトマスクを塗膜に直接に接触させ（又は接触しない状態で塗膜の上に置く）、紫外線を通常10～2000mJ/cm²程度の強さで照射し、更に必要に応じて80～150℃で10～60分間加熱し、未露光部分を後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、次いで通常100～200℃、好ましくは140～180℃の温度で加熱処理をすることにより、可撓性に優れ、レジスト膜の耐熱性、耐溶性、耐酸性、密着性、電気特性等の諸特性を満足する永久保護膜を有するプリント配線板が得られる。

【0043】上記、現像に使用される有機溶剤としては、例えば、トリクロロエタン等のハロゲン類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、1,4-ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、 γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のグリコール誘導体、シクロヘキサノン、シクロヘキサノールなどの脂環式炭化水素及び石油エーテル、石油ナフサなどの石油系溶剤等の溶剤類、水、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類などのアルカリ水溶液が使用できる。また、光硬化させるための照射光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプまたはメタルハライドランプなどが適当である。その他、レーザー光線なども露光用活性光として利用できる。

【0044】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでな

いことはもとよりである。なお、以下において「部」とあるのは、特に断りのない限り「重量部」を示す。

【0045】（オリゴマー（A）の合成例）

合成例1

前記、一般式（1）において、nの平均値が約9.68のビスフェニル骨格及びフェノール骨格を有するフェノール性水酸基含有化合物（日本化薬（株）製、品名カヤハードHBPN、約数平均分子量3000、軟化点132℃、水酸基価（mg KOH/g）2.18）256.8g、グリシジルメタクリレート71g、P-メトキシフェノール0.3g、カルビトールアセテート177.5g及びトリフェニルホスフィン1.5gを仕込み、95℃で約20時間反応し、グリシジルメタクリレートの残存量が混合物中1%以下になるまで反応を行ない、オリゴマー（A-1）を得た。得られた生成物（A-1）は、固形分のフェノール性水酸基価（mg KOH/g）85.1、固形分の重量平均分子量13000（GPC法による）の固形分65%であった。

【0046】（エポキシ樹脂（C）の合成例）

合成例2

前記、一般式（2）においてXが-CH₂-, Mが水素原子、平均の重合度nが6.2であるビスフェノールF型エポキシ樹脂（エポキシ当量950g/eq、軟化点85℃）380gとエピクロロヒドリン925gをジメチルスルホキシド462.5gに溶解させた後、攪拌下で70℃で98.5%NaOH60.9g（1.5モル）を100分かけて添加した。添加後さらに70℃で3時間反応を行なった。反応終了後、水250gを加え水洗を行った。油水分離後、油層よりジメチルスルホキシドの大半及び過剰の未反応エピクロロヒドリンを減圧下に蒸留回収し、次いでジメチルスルホキシドを留去し、副生塩を含む反応生成物をメチルイソブチルケトン750gに溶解させ、更に30%NaOH10gを加え、70℃で1時間反応させた。反応終了後、水200gで2回水洗を行ない、油水分離後、油層よりメチルイソブチルケトン蒸留回収して、エポキシ当量310g/eq、軟化点69℃のエポキシ樹脂（C-1）を得た。得られたエポキシ樹脂（C-1）は、エポキシ当量から計算すると、前記出発物質ビスフェノールF型エポキシ樹脂におけるアルコール性水酸基6.2個のうち約5個がエポキシ化されたものであった。

【0047】実施例1～3

表1に示す配合組成（数値は重量部である。）に従って、ソルダーレジスト樹脂組成物を混合、分散、混練し調製した。得られた組成物をスクリーン印刷によりプリント回路基板（イミドフィルムに銅箔を積層したもの）に塗布し、80℃で20分乾燥した。その後、この基板にネガフィルムを当て、所定のパターン通りに露光機を用いて、500mJ/cm²の積算露光量で紫外線を照射し、未露光部分を1.0%NaOH水溶液で60秒

間、2.0kg/cm²のスプレー圧で現像した。水洗乾燥後、150℃で30分間加熱処理を行なった。得られた試験基板について、現像性、半田耐熱性、可撓性、耐熱劣化性及び無電解金メッキ耐性の特性評価を行った。その結果を表2を示す。なお評価方法及び評価基準は以下に示す。

【0048】評価方法及び評価基準

(1) 現像性：80℃で60分間塗膜の乾燥を行い、30℃のγ-ブチロラクトン（実施例1）、1%NaOH水溶液（実施例2、3）でのスプレー現像による現像性を評価した。

○・・・目視により残留物無し。

△・・・目視により残留物ややあり。

×・・・目視により残留物が多い。

【0049】(2) はんだ耐熱性：試験基板にロジン系フラックスを塗布して260℃の溶融はんだに10秒間浸漬した後、セロハン粘着テープで剥離したときの硬化膜の状態で判定した。

○・・・異常なし。

×・・・剥離あり。

【0050】(3) 可撓性：試験基板を180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0051】(4) 耐熱劣化性：試験基板を125℃で5日間放置した後、180度べた折り曲げ時の状態で判断した。

○・・・亀裂無し。

△・・・やや亀裂有り。

×・・・折り曲げ部に亀裂が入って硬化膜が剥離した。

【0052】(5) 無電解金メッキ耐性：以下のように試験基板に金メッキを行った後、セロテープ（R）粘着テープで剥離したときの状態で判定した。

○・・・異常無し。

△・・・若干剥離あり。

×・・・剥離なし。

【0053】無電解金メッキ方法：試験基板を30℃の酸性脱脂液（（株）日本マクダミード製、Metex LE-5Bの20V・1%水溶液）に3分間浸漬して脱脂し、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次に試験基板を14.3wt%過硫酸アンモン水溶液に室温で3分間浸漬し、ソフトエッチを行い、次いで流水中に3分間浸漬して水洗した。次いで試験基板を30℃の触媒液（（株）メルテック製、メタルプレートアクチベーター350の10V・1%水溶液）に7分間浸漬し、触媒付与を行った後、流水中に3分間浸漬して水洗した。触媒付与を行った試験基板を、85℃のニッケルメッキ液の20V・1%水溶液（PH4.6）に20分間浸漬して、無電解ニッケルメッキを行った。10V・1%硫酸水溶液に室温で試験基板を1分間浸漬した後、流水中に30秒～1分間浸漬して水洗した。次いで、試験基板を95℃の金メッキ液（（株）メルテックス製、オウロレクトロレスUP15V・1%とシアン化金カリウム3V・1%の水溶液、PH6）に20分間浸漬して無電解金メッキを行った後、流水中に3分間浸漬して水洗し、また60℃の温水に3分間浸漬して湯洗した。十分に水洗後、水をより切り、乾燥し、無電解金メッキした試験基板を得た。

【0054】

表1

	実施例		
	1	2	3
(A) 成分			
合成例1で得たオリゴマー(A-1)	154	107.8	77
(B) 成分			
KAYARAD DPHA*1	16	16	16
KAYARAD ZFR-1122*2		46.2	77
(C) 成分			
合成例2で得たエポキシ樹脂(C-1)	30	30	30
(D) 成分			
イルガキュア907*3	10	10	10
KAYACURE DETX-S*4	1.2	1.2	1.2
その他			
カルビトールアセテート	10	10	10

二酸化シリカ
 アエロジル380*5
 メラミン(粉末)
 フタロシアニングリーン(着色顔料)

10	10	10
1.0	1.0	1.0
1.2	1.2	1.2
1.5	1.5	1.5

【0055】注)

*1 KAYARAD DPHA: 日本化薬(株)製、ジペンタエリスリトールペンタ及びヘキサアクリレート混合物

*2 KAYARAD ZFR-1122: 日本化薬(株)製、固形分65%のカルボン酸変性ビスフェノールF系エポキシアクリレート、固形分酸価(mg KOH/g)100である。

*3 イルガキュア-907: テバ・スペシャリティー

表2

	1
現像性	○
はんだ耐熱性	○
可撓性	○
耐熱劣化性	○
無電解金メッキ性	○

【0057】表2に示す結果から明らかなように、本発明の樹脂組成物は、現像性に優れ、硬化物は、半田耐熱性、可撓性、耐熱劣化性及び無電解金メッキ性に優れている。

【0058】

【発明の効果】本発明により、現像性に優れ、硬化物の

ケミカル社製、光重合開始剤、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン

*4 KAYACURE DETX-S: 日本化薬(株)製、光重合開始剤、2,4-ジエチルチオキサントン。

*5 アエロジル380: 日本アエロジル(株)製、無水シリカ。

【0056】

実施例

2	3
○	○
○	○
○	○
○	○
○	○

可撓性やはんだ耐熱性、耐熱劣化性、無電解金メッキ耐性に優れ、ソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する樹脂組成物が得られた。この樹脂組成物は、プリント配線板、特にフレキシブルプリント配線板のソルダーレジスト用及び層間絶縁層用に適する。